

3/10/03

PTO 03-2448

German

Document No. EP 0 259 738 A2

Heterocyclic Compounds

[Heterocyclische Verbindungen]

Kozo Shiokawa et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

April 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

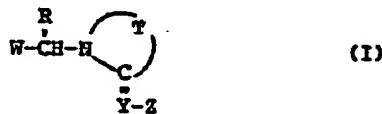
Country : Europe
Document No. : EP 0 259 738 A2
Document Type : Patent Application
Language : German
Inventors : Kozo Shiokawa, Shinichi Tsuboi, Shoko Sasaki, Koichi Moriya, Yumi Hattori and Katsuhiko Shibuya
Applicant: : NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.
IPC : C07D 213/76,
C07D 401/06,
C07D 413/06,
C07D 417/06,
A01N 43/00
Application Date : August 31, 1987
Publication Date : March 16, 1988
Foreign Language Title : Heterocyclische Verbindungen
English Language Title : Heterocyclic Compounds

NZ
4/107

This invention relates to new heterocyclic compounds, processes for their production and their use as insecticides.

It is known that certain pyridine resonance hybrids have insecticidal effects (see US-PS-3 922 242) and that certain 1-substituted 1,2-dihydro-2-nitroiminopyridines have inflammation-inhibiting effects (see J. Med. Chem. 1971, Volume 14, № 10, pages 988-999).

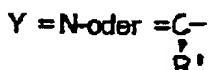
New heterocyclic compounds according to formula (I):



were found

where W is a substituted pyridyl group or a 5-member or 6-member, possibly substituted heterocyclic group that displays at least two heteroatoms selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms,

where R refers to a hydrogen atom or an alkyl group,



[oder=or]

wherein R' stands for a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group or a cyano group,

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

where Z refers to a nitro group or a cyano group and T 3 or 4 designates possibly substituted ring members of a 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom, where the 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring contains 1 to 3 heteroatoms that are selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms and of which at least one is a nitrogen atom.

Compounds according to formula (I) are mixed with the help of a process where

a) compounds according to formula (II):



where Y, Z and T have the meanings given with compounds according to formula (III):



where R and W have the meanings given above and where M stands for a halogen atom or the $-\text{OSO}_2-\text{R}'$ group in which R' designates an alkyl or aryl group,

in the presence of an inert solvent and possibly in the presence of a base.

The new heterocyclic compounds according to formula (I) display very strongly pronounced insecticidal properties.

Rather astonishingly, the new heterocyclic compounds according to the invention display a considerably greater insecticidal effect than do compounds that are known from the above-mentioned state of the art as will be shown through examples of insecticidal tests below.

Among the invention-based compounds according to formula (I), preferred compounds are those where:

W is a pyridyl group with at least one substituent chosen from among halogen atoms, C₁-C₄-alkyl groups that are possibly also substituted by halogen, C₁-C₄-alkoxy groups that are possibly substituted by halogen, C₂-C₄-alkenyl groups that are possibly substituted by halogen, C₁-C₄-alkylsulfinyl groups, C₁-C₄-alkylsulfonyl groups and C₃-C₄-alkinyl groups or a 5-member of 6-member heterocyclic group that contains two heteroatoms chosen from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms, where at least one of the heteroatoms is a nitrogen atom and that are possibly substituted by a substituent chosen from among halogen atoms, C₁-C₄-alkyl groups that are possibly substituted by halogen, C₁-C₄-alkoxy groups that are possibly substituted by halogen, C₂-C₄-alkenyl groups that are possibly substituted by halogen [and that can be substituted by] C₁-C₄-alkylsulfinyl groups, C₁-C₄-alkylsulfonyl groups and C₃-C₄-alkinyl groups,

/4

where R designates a hydrogen atom or a methyl group,

where Y = N,

where Z designates a nitro group or a cyano group and where T 3 or 4 designate ring members of a 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom, where the 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring contains 1 to 2 heteroatoms that are chosen from among sulfur and nitrogen atoms and of which at least one is a nitrogen atom, where the 3 or 4 ring members are possibly substituted by at least one halogen atom or a C₁-C₄-alkyl group that is possibly substituted by halogen.

Particularly preferred compounds according to formula (I) are those where:

W is a pyridyl group with a substituent chosen from among fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, vinyl, allyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl and propargyl or an oxygen or sulfur atom and a nitrogen-atom-containing 5-member heterocyclic group that is possibly substituted by a substituent chosen from among fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, vinyl, allyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl and propargyl,

where R designates a hydrogen atom or a methyl group,

where Y stands for N,

where Z designates a nitro group or a cyano group and

T 3 or 4 designate ring members of an imidazoline, thiazoline, dihydropyridine or dihydropyrimidine ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom whereby the ring members are possibly substituted by chlorine or methyl.

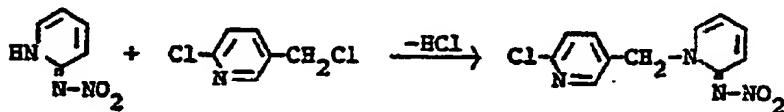
Special examples of compound according to formula (I) based on the invention include the following:

1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridine,
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridine,

1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridine,

3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazoline and
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanomino-1,2-dihydro-pyridine.

When one uses 2-nitroimino-1,2-dihydropyridine and 2-chloro-5-chloromethylpyridine as initial substances in process a), then the reaction can be illustrated by the following scheme.



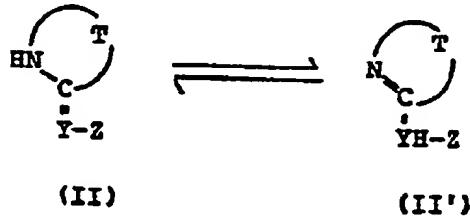
In process a), the compound according to formula (II) designates a compound based on the above definitions of Y, Z and T.

In formula (II), Y, Z and T are preferably synonymous with the preferred definitions given above.

Formula (II) comprises both known and new compounds.

The compounds according to formula (II) can exist in the resonance structure as is illustrated below.

15



With a view to the above resonance structure, examples of the known compounds according to formula (II) include the following:

2-nitromethylpyridine and its nuclear alkyl-substituted products described in J. Am. Chem. Soc., Band 91, pages 1856-1857:

4-nitromethylpyrimidine described in J. Org. Chem., Volume 37,
pages 3662-3670;

3-nitromethyl-1,2,5-oxadiazole described in Liebig's Ann. Chem., 1975, pages 1029 to 1050;

2-pyridylacetonitrile described in J. Am. Chem. Soc., Volume 73,
pages 5752-5759;

5-imidazolylacetonitrile described in Chem. Abstr., Volume 73,
15516a;

2-imidazolylacetonitrile described in J. Med. Chem., Volume 11,
pages 1028-1031;

2-pyrimidylacetonitrile, 2-thiazolylacetonitrile and 4-thiazolylacetonitrile described in JP-OS 49972/1974;

2-nitroiminopyridine described in J. Med. Chem., Volume 14, pages 988-990;

5-chloro-2-nitroiminopyridine described in Beilstein, 22 II, pages 519;

methyl-substituted 2-nitroiminopyridine described in J. Am. Chem. Soc., Volume 77, pages 3154-3155;

5-chloro-2-nitroiminopyridine described in US-PS 3,041,339;

3-methyl-6-nitroiminopyridazine and 3-nitroiminopyridazine described in J. Chem. Soc., 1950, pages 3236-3239;

3-chloro-6-nitroiminopyridazine described in Chem. Abstr., Volume 55, 1634;

2-nitroiminothiazole described in Can. J. Chem., Volume 31, pages 885-893;

2-nitroimino-4-trifluoromethylthiazole described in J. Org. Chem., Volume 20, pages 499-510;

methyl-substituted 2-nitroiminothiazole described in Can. J. Chem., Volume 34, pages 1291-1270;

4-nitroimino-1,2,3-thiadiazole described in J. Chem. Soc., 1965, page 5175;

3-methyl-5-nitroimino-1,2,4-thiadiazole described in BE-PS 619 423;

2-alkyl or -halogen-substituted 5-nitroimino-1,3,4-thiadiazole described in J. Pharm. Soc. Japan, Volume 75, pages 1149-1150 or in Japanese Patent Publication № 9736/1977; 2-cyanoiminopyridine described in Ann. Pharm. Fr., Volume 26, pages 469-472; 2-cyanomethylthiazole described in Chem. Pharm. Bull., Volume 21, pages 74-86; 2-cyanoiminopyrimidine described in GB-PS 860 423 and 2-cyanomethylpyridine described in Chem. Ber., Volume 85, pages 397-407.

Ethyl-2-nitro-2-(2-pyridyl)acetate can be obtained in a simple manner by nitrating of ethyl-2-pyridylacetate according to the method described in J. Org. Chem., Volume 37, pages 3662-3670.

In process a), the compound according to formula (III), being the other initial substance, designates a compound above on the above definitions of R, W and M.

In formula (III), R and W preferably are synonymous with the above-given preferred definitions and M preferably refers to chlorine, bromine or tosyloxy.

Compounds according to formula (III) are known and typical examples thereof are:

2-chloro-5-chloromethylpyridine,
5-chloromethyl-3-methylisoxazole,

5-chloromethyl-2-chlorothiazole,
5-chloromethyl-2-methylthiazole,
5-chloromethyl-2-fluoropyridine,
2-bromo-5-chloromethylpyridine and
5-chloromethyl-2-methylpyridine.

In the practical implementation of process a), one can use all inert organic solvents as suitable diluents.

Examples of such diluents include water; aliphatic, alicyclic or aromatic (possibly chlorinated) hydrocarbons such as hexane, cyclohexane, petrol ether, ligroine, benzene, toluene, xylene, methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, ethylene chloride and chlorobenzene; ethers such as diethylether, methylethylether, di-isopropylether, dibutylether, propylene oxide, dioxane and tetrahydrofurane; ketones such as acetone, methylethylketone, methylisopropylketone and methylisobutylketone; nitriles such as acetonitrile, propionitrile and acrylonitrile; alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol and ethylene glycol; esters such as ethyl acetate and amyl acetate; acid amides such as dimethylformamide and dimethylacetamide, sulfones and sulfoxides such as dimethylsulfoxide and sulfolane and bases such as pyridine.

/6

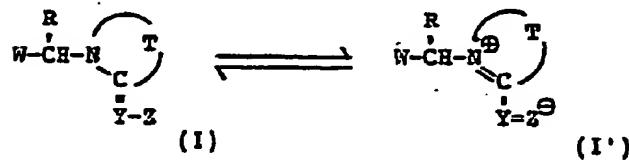
Examples of the base that can be used involve inorganic bases such as sodium hydroxide and potassium carbonate and organic bases such as triethylamine.

Process a) can be implemented practically in a wide temperature range, for example, at a temperature of about 0° to 120°, preferably about 20° to about 80°C.

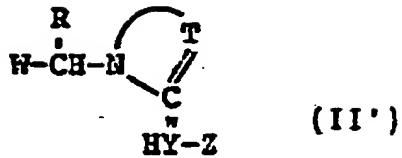
The reaction is preferably performed under atmospheric pressure but it is also possible to work at higher or lower pressure.

When implementing process a) in practice, one can get the desired compound according to formula (I) in that one mixes 1 mole of the compound according to formula (II) with about 1 to 1.2 mole of triethylamine and about 1 to 1.2 mole, preferably 1 mole, of the compound according to formula (III) in an inert solvent such as ethanol.

The compounds according to formula (I) in this invention can assume a resonance structure as will be shown below.



When the end of T on the C side is a nitrogen atom, then the compound according to formula (I) can also take on the following resonance structure:



The compounds involved in the invention at hand are preferably presented via formula (I).

The active compounds are tolerated well by the plants, they have a favorable toxicity value with respect to warm-blooded animals and they can be used to fight arthropod pests, in particular, insects that occur in agriculture and forestry for the protection of stored products and materials and in the field of hygiene. They are active against normal sensitive and resistant species and against all or some development stages.

The above-mentioned pests include the following:

From the Class of Isopoda, for example:

Oniscus asellus,

Armadillidium vulgare and

Porcellio scaber;

From the Class of Diplopoda, for example:

Blaniulus guttulatus;

From the Class of Chilopoda, for example:

Geophilus carpophagus and

Scutigera spec.;

/7

From the Class of Symphyla, for example:

Scutigerella immaculata;

From the Order of Thysanura, for example:

Lepisma saccharina;

From the Order of Collembola, for example:

Onychiurus armatus;

From the Order of Orthoptera, for example:

Blatta orientalis,

Periplaneta Americana,

Leucophaea maderae,

Blatella germanica,

Acheta domesticus,

Gryllotalpa spp.,

From the Order of Homoptera, for example:

Aleurodes brassicae,

Bernisia tabaci,

Trialeurodes vaporariorum,

Aphis gossypii,

Brevicoryne brassicae,

Cryptomyzus ribis,

Aphis fabae,

Doralis pomi,

Eriosoma lanigerum,

Hyalopterus arundinis,

Macrosiphum avenae,

Myzus spp.,

Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi,
Empoasca spp.,
Euscelis bilobatus,
Nephrotettix cincticeps,
Lecanium corni,
Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
Aspidiotus hederae,
Pseudococcus spp. and
Psylla spp.;

From the Order of Lepidoptera, for example:

Pectinophoroa gossypiella,
Bupalus piniarius,
Cheimatobia brumata,
Lithocolletis blancardella,
Hyponomeuta padella,
Plutella maculipennis,
Malacosoma neustria,
Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp.,
Bucculatrix thurberiella,

Phyllocnistis citrella,

Agrotis spp.,

/8

Euxoa spp.,

Feltia spp.,

Earias insulana,

Heliothis spp.,

Spodoptera exigua,

Marnestra brassicae,

Panolis flammea,

Prodenia litura,

Spodoptera spp.,

Trichloplusia ni,

Carpocapsa pomonella,

Pieris, spp.,

Chilo spp.,

Pyrausta nubilalis,

Ephestia kuehniella,

Galleria mellonella,

Cacoecia podana,

Capua reticulana,

Choristoneura fumiferana,

Clytia ambiguella,

Homona magnanima and

Tortrix viridana;

From the Order of Coleoptera, for example:

Anobium punctatum,
Rhizopertha dominica,
Acanthoscelides obtectus,
Hylotrupes bajulus,
Angelastica alni,
Leptinotarsa decemlineata,
Phaedon cochleariae,
Diabrotica spp.,
Psylliodes chrysocephala,
Epilachna varivestis,
Atomaria spp.,
Oryzaephilus surinamensis,
Anthonomus spp.,
Sitophilus spp.,
Otiorrhynchus sulcatus,
Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis,
Hypera postica,
Dermestes spp.,
Trogoderma spp.,
Anthrenus spp.,
Attagenus spp.,
Lyctus spp.,

Mellgethes aeneus,
Ptinus spp.,
Niptus hololeucus,
Gibbium psylloides,
Tribolium spp.,
Tenebrio molitor,
Agriotes spp.,
Conoderus spp.,
Melolontha melolontha,
Amphimallon solstitialis and
Costelytra zealandica;

/9

From the Order of Hymenoptera, for example:

Diprion spp.,
Hoplocampa spp.,
Lasius spp.,
Monomorium pharaonis and
Vespa spp.;

From the Order of Diptera, for example:

Aedes spp.,
Anopheles spp.,
Culex spp.,
Drosophila melanogaster,
Musca spp.,
Fannia spp.,

Calliphora erythrocephala,
Lucilla spp.,
Chrysomyia spp.,
Cuterebra spp.,
Gastrophilus spp.,
Hippobosca spp.,
Stomoxys spp.,
Oestrus spp.,
Hypoderma spp.,
Tabanus spp.,
Tannia spp.,
Bibio hortulanus,
Oscinella frit,
Phorbia spp.,
Pegomyia hyoscyami,
Ceratitis capitata,
Dacus oleae and
Tipula paludosa.

In the field of veterinary medicine the new compounds of the invention at hand are effective against various harmful animal parasites (internal and external parasites) such as insects and worms.

Examples of such animal parasites are insects such as:
Gastrophilus spp.,

Stomoxys spp.,

Trichodectes spp.,

Rhodnius spp. and

Ctenocephalides canis.

The active substances can be converted in the usual formulas such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granulates, aerosols, natural or synthetic substances impregnated with the active substance, very fine capsules in polymeric substances, coating masses for use on seeds (seed treatment solutions) as well as formulas for use in incineration plants such as smoke cartridges, smoke cans and smoke foils as well as for cold nebulation and warm nebulation according to the ultra-low-volume processes.

These formulas can be made in the known manner, for example, by mixing the active substances with extenders, that is to say, with liquid or liquefied gaseous or solid diluents or carriers possibly employing boundary-surface-active agents, that is to say, emulsifiers and/or dispersers and/or foam-forming agents. When one uses water as extender, one can employ organic solvents, for example, as auxiliary solvent.

Suitable as liquid solvent, diluent or carrier are aromatic hydrocarbons such as xylene, toluene or alkyl naphthalines, chlorinated aromatic or chlorinated aliphatic hydrocarbons such as chlorobenzene, chloroethylene or methylene chloride,

aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffin, for example, mineral oil fractions, alcohols such as butanol or glycol as well as their ethers and esters, ketones such as acetone, methylethylketone, methylisobutylketone or cyclohexanone or heavily polar solvents such as dimethylformamide and dimethylsulfoxide as well as water. /10

By liquefied gaseous diluents or carriers, we mean liquids that would be gaseous at normal temperature and normal pressure, for example, aerosol propellants such as halogenated carbons as well as butane, propane, nitrogen and carbon dioxide.

As solid carriers, one can use ground natural minerals such as kaolins, clays, talcum, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth and ground synthetic minerals such as highly dispersed salicic acid, aluminum oxide and silicates. As solid carriers for granular substances, one can use crushed and fractionated natural stone materials such as, for example, calcite, marble, pumice stone, sepiolith and dolomite as well as synthetic granulates from inorganic and organic meals and granulates from organic material such as sawdust, coconut shells, corncobs and tobacco stalks.

As emulsifying and/or foam-forming agents, one can use nonionic and anionic emulsifiers such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example, alkylarylpolyglycol ether, alkyl sulfonates, alkyl sulfates,

aryl sulfonates as well as albumin hydrolysis products. The dispersgators include, for example, lignin sulfite lyes and methyl cellulose.

Adhesives such as carboxymethylcellulose and natural and synthetic polymers in the form of powders, granulates, latexes, such as gum Arabic, polyvinylalcohol and polyvinylacetate can be used in preparing the formula.

One can also use dyeing agents such as inorganic pigments such as, for example, iron oxide, titanium oxide and Berlin blue and organic dyes such as alizarine dyes, azo dyes or metal phthalocyanine dyes as well as trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulas generally contain 0.1 to 95% by weight, preferably 0.5 to 90% by weight of the active substance.

The invention-based active substances can be present in their commercially customary formulas or in the forms of practical application made from these formulas in a mixture with other active substances, for example, with insecticides, baits, sterilization agents, acaricides, nematicides, fungicides, growth regulators or herbicides. The insecticides include, for example, phosphates, carbamates, carboxylates, chlorinated hydrocarbons, phenyl ureas and biologically active substances produced by microorganisms.

The invention-based active substances can furthermore be present in their commercially customary formulas or in the forms of practical application made from these formulas in a mixture with synergistic agents. Synergistic agents are compounds that enhance the effect of the active substances without any need to have the added synergistic agent having to be effective itself.

The content of the active substance in the practical application forms made from commercially available formulas can vary within wide limits. The concentration of the active compound in the practical application forms can be 0.0000001 to 100% by weight and is preferably between 0.0001 and 1% by weight.

The compounds are used in the usual manner in a form commensurate with the forms of practical application.

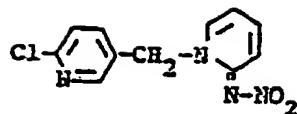
When used against hygienic pests and pests in product supplies, the active substances are distinguished by an outstanding residue effect on wood and clay as well as good stability against alkali and limed foundations.

The following examples will explain the invention at hand in detail. But it must be pointed out that the invention at hand is in no way confined only to these examples.

Production Example

Example 1

/11

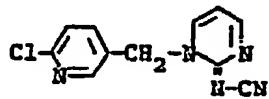


(Verbindung Nr. 1)

(Compound № 1)

2-chloro-5-chloromethylpyridine (3.24 g) and 2-nitraminopyridine (2.78 g) were dissolved in anhydrous ethanol (50 ml) and triethylamine (4.04 g) was added to the solution. The mixture was stirred for awhile at room temperature. Then it was heated for 8 hours under reflux conditions. The reaction mixture was cooled down to room temperature and was poured into ice water. The precipitated crystals were collected by means of filtration and were recrystallized in ethanol, whereupon pale yellow 1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridine (2.3 g) was obtained as the desired compound; melting point 209-212°C.

Example 2



(Verbindung Nr. 25)

(Compound № 25)

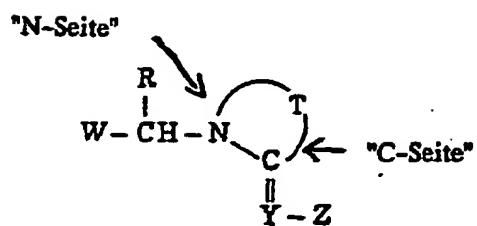
A mixture of 2-chloro-5-chloromethylpyridine (3.24 g), 2-cyanaminopyrimidine (2.4 g), anhydrous potassium carbonate (3.04

g) and acetonitrile (100 ml) was heated for 5 hours under reflux while stirring. About 50 ml of the acetonitrile was distilled off under reduced pressure and the residue was poured into ice water. The separated crystals were collected by means of filtration and were recrystallized in ethanol, whereupon 1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydropyrimidine (1.87 g) was obtained in the form of colorless crystals; melting point 218-220°C.

The following Table 1, along with the compounds shown in Examples 1 and 2, presents compounds involved in the invention at hand, which were obtained according to the same methods as described in Examples 1 and 2.

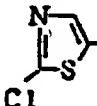
[KEY to following tables: 1) N-Seite=N-side; 2) C-Seite=C-side; 3) Verbindung=Compound; 4) Schmp.=Melting point].

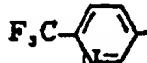
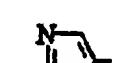
Tabelle 1



Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
1		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 209~212°C	
2		H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	CH_3	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 188~190°C	
3		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-$		$=\text{N}-$	NO_2	$n_{\text{D}}^{20} 1.5939$	
4		H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	Cl	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 84~85°C	
5		H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	Br	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 210~217°C	
6		H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-$	Br	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 229~232°C	
7		H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	CF_3	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 159~160°C	
8		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 159~161°C	
9		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 87~88°C	
10		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 219~220°C	
11		H	$-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 166~167°C	

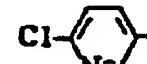
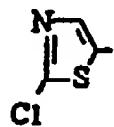
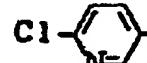
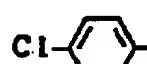
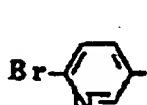
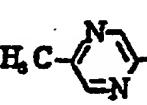
Verbin-dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
12		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 80~183°C
13		H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 167~170°C
14		H	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 178~180°C
15		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 90~95°C
16		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$			=N-	NO ₂	$n_{\text{D}}^{20} 1.6335$
17		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	NO ₂	Schmp. 224~227°C
18		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 137~140°C
19		H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$			=N-	NO ₂	Schmp. 122~124°C
20		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$			=N-	CN	Schmp. 184~186°C
21		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$			=N-	CN	Schmp. 215~219°C
22		H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}- \end{array}$			=N-	CN	
23		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	CN	Schmp. 151~154°C
24		H	$-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$			=N-	CN	Schmp. 122~124°C
25		H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$			=N-	CN	Schmp. 218~220°C

Verbin-dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
26		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	CN	Schmp. 218~219°C		
27		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
28		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
29		CH ₃	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
30		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
31		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
32		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
33		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
34		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
35		H	-CH=CH-CH=CH-	=N-	NO ₂			
36		H	-CH=CH-O-	=N-	NO ₂			
37		H	-CH=CH-S-	=N-	NO ₂			
38		H	-CH=CH-CH=N-	=N-	NO ₂			

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5				C1			
39		H	-N=C-CH=CH-		=N-	NO ₂	
10		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
15		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
20		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
25		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
30		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
35		H	-CH=CH-S-		=N-	NO ₂	
40		H	-CH=CH-NH-		=N-	NO ₂	
45		H	-CH=CH-CH=N-		=N-	NO ₂	
50		CH ₃	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
55		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
60		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
65		H	-CH=CH-CH=C-	CH ₃	=N-	CN	

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5 3		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 4		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 5		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 6		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 7		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 8		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
5 9		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
6 0		H	-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN	
6 1		H	-CH=CH-S-		=N-	CN	
6 2		H	-CH=CH-S-		=N-	CN	
6 3		H	-CH=CH-S-		=N-	CN	

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5							
6 4		H		-CH=CH-CH=N-		=N-	CN
10							
6 5		H		CH ₃ CH ₃ -CH=CH-C=N-		=N-	CN
15		H		-CH=CH-S-		=N-	CN
20							
6 7		H		-CH=CH-S-		=N-	CN
25							
6 8		H		-CH=CH-CH=N-		=N-	CN
30							
6 9		H		-CH=CH-CH=CH-		=CH-	NO ₂
35							
7 0		H		-CH=CH-CH=CH-		=CH-	NO ₂
40							
7 1		H		-CH=CH-CH=CH-		=CH-	NO ₂
45							
7 2		H		-CH=CH-CH=CH-		=CH-	NO ₂
50							
7 3		H		-CH=CH-CH=CH-		=CH-	NO ₂
55							
7 4		H		-CH=CH-CH=N-		=CH-	NO ₂
60							
7 5		H		-CH=N-CH=CH-		=CH-	NO ₂
65							
7 6		H		-O-N=CH-		=CH-	NO ₂
70							

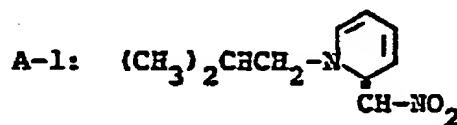
Verbin-dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
77		H	-CH=N-CH=CH-		=CH-	NO ₂	
78		H	-CH=CH-S		=CH-	NO ₂	
79		H	-CH=CH-S-		=CH-	NO ₂	
80		H	-CH=CH-NH-		=CH-	NO ₂	
81		H	-CH=CH-CH=CH-		=CH-	CN	
82		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
83		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
84		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
85		H	-CH=CH-NH-		=CN-	CN	
86		H	-CH ₂ -N=CH-		=CH-	CN	
87		H	-CH=CH-S-		=CH-	CN	

Verbin-dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
88		H	-CH=CH-NH-			=N-	NO ₂	Schmp. 186- 189 °C
89		H	-CH=CH-NH-			=N-	NO ₂	Schmp. 156- 157 °C

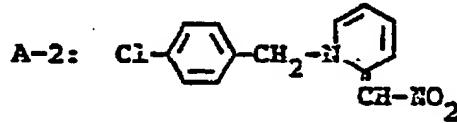
Biologische Tests

25 Vergleichs-Verbindungen

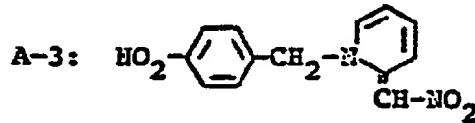
30



35



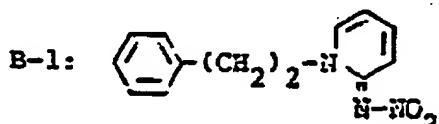
40



45

(A-1, A-2 und A-3: die in der JP-OS 29 570/1975 beschriebenen Verbindungen);

50



55

(B-1: die in J. Med. Chem. 1971, Band 14, Seiten 988-990, beschriebene Verbindung).

Beispiel 3 (Biologischer Test)

KEY TO ABOVE:

Biological Tests

Comparison Compounds

(A-1, A-2 and A-3: the compounds described in JP-OS 29
570/1975);

(B-1: the compound described in J. Med. Chem. 1971, Volume 14,
pages 988-990).

Example 3 (Biological Test)

Test with Organophosphorus Agent Resistant Nephotettix

cincticeps:

/20

Production of a Test Chemical:

Solvent: 3 parts by weight xylene

Emulsifier: 1 part by weight Polyoxyethylene

Alkylphenylether

To make a suitable test preparation of the chemical, 1 part by weight of active substance was mixed with the above-indicated quantity of solvent that contained the above-specified quantity of emulsifier. The mixture was diluted with water to a previously determined concentration.

Test Process:

On rice plants with a height of about 10 cm that in each case had been bred in pots with a diameter of 12 cm, a water dilution of the active substance with a previously determined concentration that was made as described above was sprayed in a quantity of 10 ml per pot. The sprayed chemical was allowed to dry and, over each of the pots, a wire basket with a diameter of 7 cm and a height of 14 cm was placed and 30 fully grown female specimens of Nephotettix cincticeps that showed resistance to organophosphorus agents were exposed under the wire basket. The pots were each time kept in a room with a constant temperature; the number of dead insects was determined 24 hours later and the kill ratio was calculated.

In this test, Compounds Nos. 1, 2, 8, 10, 20, 23, 25, 28 showed a killing ratio of 100% at an active substance concentration of 8 ppm, whereas comparison compounds A-1, A-3 and B-1 at 40 ppm displayed no effect and comparison compound A-2 showed no effect at a concentration of 8 ppm.

Example 4 (Biological Test)

Test with Lantern Carriers

Test Method

A water dilution of each of the active substances with a previously determined concentration that was made as described above was sprayed on the rice plants with a height of about 10 cm that in each had been raised in pots with a diameter of 12 cm with a quantity of 10 ml per pot. After the sprayed chemical had dried, a wire basket with a diameter of 7 cm and a height of 14 cm was placed over the pots and 30 fully grown female specimens of *Nilaparvata lugens* were exposed under the wire basket. The pots were kept in an incubator and the number of dead insects was determined 2 days later. The kill ratio was calculated.

The kill ratio was determined in the same manner for *Sogatella furcifera* and organophosphorus resistant *Laodelphax striatellus*.

In this test by way of example, Compound Nos. 1, 2, 8 and 10 according to the patent application at hand displayed a kill

ratio of 100% against *N. lugens*, *L. striatellus* and *S. furcifera* at an active substance concentration of 40 ppm, whereas comparison compounds A-1, A-2, A-3 and B-1 in both of the above-mentioned test systems were either ineffective or were considerably less effective.

Example 5 (Biological Test)

Test with *Myzus persicae* (green peach plant lice) that Showed Resistance Against Organophosphorus Agents and Carbamate

Agents:

/21

Test Processes:

Raised green peach plant lice were exposed on eggplant seedlings (black elongated eggplant) with a height of about 20 cm that had been bred in unglazed pots with a diameter of 15 cm (about 200 plant lice per seedling). One day after exposure, a water dilution of each of the active substances with a previously determined concentration made as described in Example 3 was sprayed upon the plants in sufficient quantity with the help of a spray gun. After spraying, the pots were left to stand in a hothouse at 28°C. The kill ratio was calculated 24 hours after spraying. The above-mentioned test was performed with 2 repetitions for each compound.

In this test by way of example, Compounds Nos. 1, 2, 8 and 10, according to the application at hand, displayed a kill ratio of 100% at a concentration of 200 ppm of the active substance,

whereas the compounds of comparison examples A-1, A-2, A-3 and B-1 were either ineffective or considerably less effective against *Myzus persicae*.

Claims

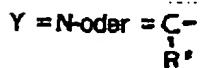
1. Heterocyclic compounds according to formula (I):



were found

where W is a substituted pyridyl group or a 5-member or 6-member, possibly substituted heterocyclic group that displays at least two heteroatoms selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms,

where R refers to a hydrogen atom or an alkyl group,



[oder=or]

where in R' stands for a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group or a cyano group,

where Z refers to a nitro group or a cyano group and

T 3 or 4 designates possibly substituted ring members of a 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom, where the 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring contains 1 to 3 heteroatoms that

are selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms and of which at least one is a nitrogen atom.

2. Compounds according to Claim 1, characterized in that:

W is a pyridyl group with at least one substituent chosen from among halogen atoms, C₁-C₄-alkyl groups that are possibly also substituted by halogen, C₁-C₄-alkoxy groups that are possibly substituted by halogen, C₂-C₄-alkenyl groups that are possibly substituted by halogen, C₁-C₄-alkylsulfinyl groups, C₁-C₄-alkylsulfonyl groups and C₃-C₄-alkinyl groups or a 5-member of 6-member heterocyclic group that contains two heteroatoms chosen from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms, where at least one of the heteroatoms is a nitrogen atom and that are possibly substituted by a substituent chosen from among halogen atoms, C₁-C₄-alkyl groups that are possibly substituted by halogen, C₁-C₄-alkoxy groups that are possibly substituted by halogen, C₂-C₄-alkenyl groups that are possibly substituted by halogen [and that can be substituted by] C₁-C₄-alkylsulfinyl groups, C₁-C₄-alkylsulfonyl groups and C₃-C₄-alkinyl groups,

where R designates a hydrogen atom or a methyl group,

where Y = N,

where Z designates a nitro group or a cyano group and

where T 3 or 4 designate ring members of a 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen

atom, where the 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring contains 1 to 2 heteroatoms that are chosen from among sulfur and nitrogen atoms and of which at least one is a nitrogen atom, where the 3 or 4 ring members are possibly substituted by at least one halogen atom or a C₁-C₄-alkyl group that is possibly substituted by halogen. /22

3. Compounds according to Claim 1, characterized in that:

W is a pyridyl group with a substituent chosen from among fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, vinyl, allyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl and propargyl or an oxygen or sulfur atom and a nitrogen-atom-containing 5-member heterocyclic group that is possibly substituted by a substituent chosen from among fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, trifluoromethoxy, vinyl, allyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl and propargyl,

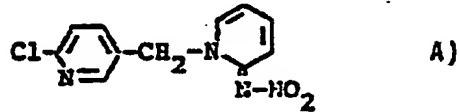
where R designates a hydrogen atom or a methyl group,

where Y stands for N,

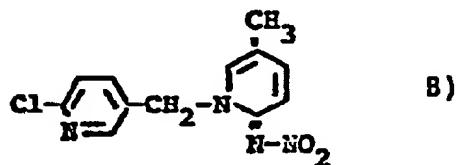
where Z designates a nitro group or a cyano group and

T 3 or 4 designate ring members of an imidazoline, thiazoline, dihydropyridine or dihydropyrimidine ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom whereby the ring members are possibly substituted by chlorine or methyl.

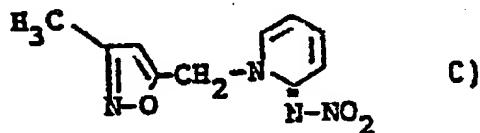
4. Heterocyclic compound according to Claims 1 to 3,
selected from the group of compounds (A) to G) given below:
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridine
according to the following formula:



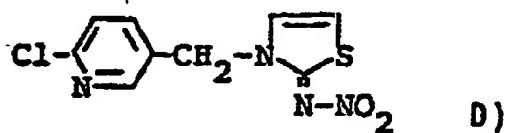
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridine according to the following formula:



1-(3-methyl-5-isooxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridine according to the following formula:

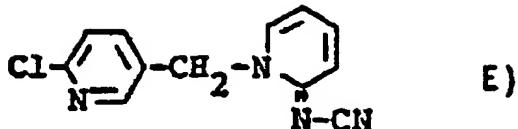


3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazoline according to the following formula:

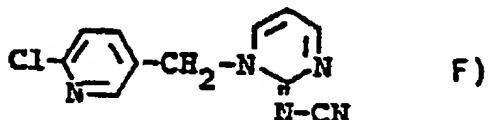


1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridine
according to the following formula:

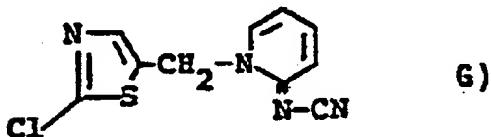
/23



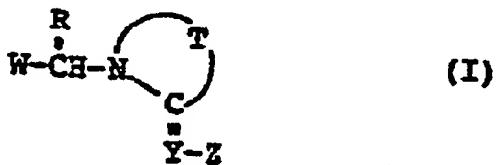
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyrimidine
according to the following formula:



1-(2-chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridine
according to the following formula:



5. Process for the production of heterocyclic compounds
according to formula (I):



where

W is a substituted pyridyl group or a 5-member or 6-member, possibly substituted heterocyclic group that has at least two heteroatoms selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms,

where R designates a hydrogen atom or an alkyl group,



[oder=or]

wherein R' stands for a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group or a cyano group, where Z refers to a nitro group or a cyano group and T 3 or 4 designates possibly substituted ring members of a 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring, which they form together with the neighboring carbon atom and the neighboring nitrogen atom, where the 5-member or 6-member unsaturated heterocyclic ring contains 1 to 3 heteroatoms that are selected from among oxygen, sulfur and nitrogen atoms and of which at least one is a nitrogen atom.

a) Compounds according to formula (II):

/24



where Y , Z and T have the meanings given with compounds according to formula (III):



where R and W have the meanings given above and where M stands for a halogen atom or the $-OSO_2\text{-}R'$ group in which R' designates an alkyl or aryl group,



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 259 738
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87112653.8

⑭ Int. Cl. C07D 213/76, C07D 401/06,
C07D 413/06, C07D 417/06,
A01N 43/00

⑬ Anmeldetag: 31.08.87

⑬ Priorität: 10.09.86 JP 211753/86

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.88 Patentblatt 88/11

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

⑭ Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO
K.K.

Itohpla Nihonbashi Honcho Building 7-1,
Nihonbashi Honcho 2-chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

⑭ Erfinder: Shiokawa, Kozo
210-6, Shukugawara Tama-ku
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)
Erfinder: Tsuboi, Shinichi
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Sasaki, Shoko
1-7-3, Higashi-Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Moriya, Koichi
5-7-11, Ueno Taito-ku
Tokyo(JP)
Erfinder: Hattori, Yumi
598, Kobiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Shibuya, Katsuhiko
39-16, Namiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)

⑭ Vertreter: Schumacher, Günter, Dr. et al
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

0 259 738 A2

⑬ Heterocyclische Verbindungen.

⑭ Es wurden neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) bereitgestellt, in der

W für eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe steht, die wenigstens zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,

EP R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
Y = N- oder = C-

R' bezeichnet, worin R' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine

Alkoxycarbonyl-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe steht,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

T 3 oder 4 gegebenenfalls substituierte Ring-Glieder eines 5-oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5-oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 3 Hetero-Atome enthält, die aus Sauerstoff-, Schwefel-und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist.

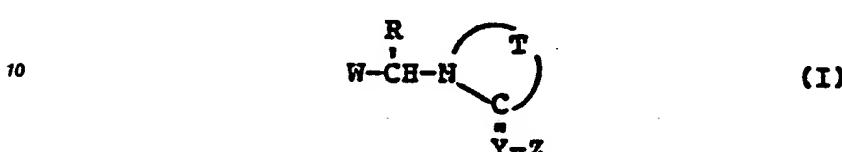
Die neuen Verbindungen der Formel (I) besitzen eine stark ausgeprägte insektizide Wirksamkeit.

Heterocyclische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Pyridin-Resonanzhybride insektizide Wirksamkeit aufweisen (siehe die US-PS-3 922 242) und daß bestimmte 1-substituierte 1,2-Dihydro-2-nitroiminopyridine 5 entzündungshemmende Wirkung besitzen (siehe J. Med. Chem. 1971, Band 14, Nr. 10, Seiten 988-989).

Es wurden nun neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



15 gefunden, in der

W eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe ist, die wenigstens zwei Hetero-Atome, ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,

R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,

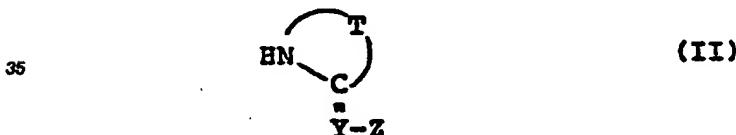
20 $Y = N$ -oder $=C-$
R'

bezeichnet, worin R' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxy carbonyl-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe steht,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

25 T 3 oder 4 gegebenenfalls substituierte Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 3 Hetero-Atome enthält, die aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist.

30 Die Verbindungen der Formel (I) werden mit Hilfe eines Verfahrens, bei dem
a) Verbindungen der Formel (II)



40 in der Y, Z und T die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)



in der R und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und M für ein Halogen-Atom oder die Gruppe $-OSO_2R'$ steht, in der R' eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe bezeichnet,

45 in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.
Die neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) zeigen sehr stark ausgeprägte insektizide Eigenschaften.

Überraschenderweise zeigen die neuen heterocyclischen Verbindungen gemäß der Erfindung eine wesentlich größere insektizide Wirkung als Verbindungen, die aus dem oben angeführten Stand der Technik bekannt sind, wie in Beispielen insektizider Tests im Folgenden gezeigt wird.

50 Von den erfindungsgemäßigen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen

W eine Pyridyl-Gruppe mit wenigstens einem Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert

sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen oder eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen enthält, wobei wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist, und die gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C_1-C_4 -Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_2-C_4 -Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppen, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppen und C_3-C_4 -Alkinyl-Gruppen substituiert sein kann, ist.

5 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

Y = N-bezeichnet,

10 Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

T 3 oder 4 Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 2 Hetero-Atome enthält, die aus Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, wobei die 3 oder 4 Ring-Glieder gegebenenfalls durch wenigstens ein Halogen-Atom bzw. eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte C_1-C_4 -Alkyl-Gruppe substituiert sind.

15 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen

W eine Pyridyl-Gruppe mit einem Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl oder

20 eine ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom und ein Stickstoff-Atom enthaltende, 5-gliedrige heterocyclische Gruppe, die gegebenenfalls substituiert ist durch einen Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl, ist,

25 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

Y für =N-steht,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

30 T 3 oder 4 Ring-Glieder eines Imidazolin-, Thiazolin-, Dihydropyridin- oder Dihydropyrimidin-Rings bezeichnen, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei die Ring-Glieder gegebenenfalls durch Chloro oder Methyl substituiert sind.

35 Zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der Formel (I) gemäß der Erfindung zählen

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridin,

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin,

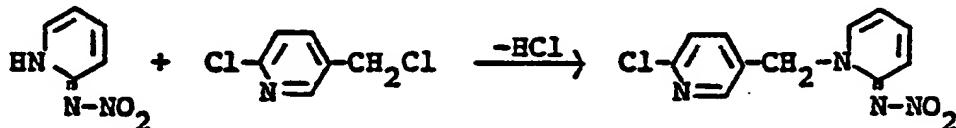
1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin,

3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazolin und

35 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridin.

Wenn 2-Nitroimino-1,2-dihydropyridin und 2-Chloro-5-chloromethylpyridin als Ausgangsstoffe in dem Verfahren a) eingesetzt werden, lässt sich die Reaktion durch das nachstehende Schema veranschaulichen.

40



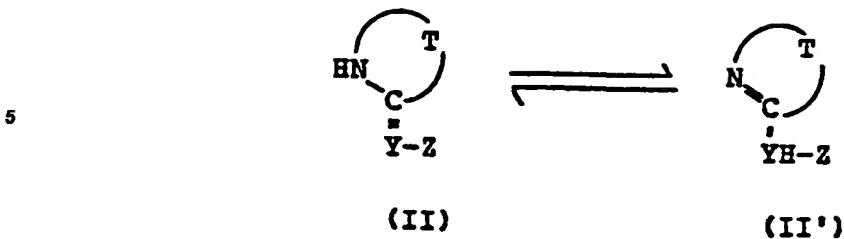
45

Im Verfahren a) bezeichnet die Verbindung der Formel (II) eine auf den vorstehenden Definitionen von Y, Z und T basierende Verbindung.

In der Formel (II) sind Y, Z und T vorzugsweise synonym mit den im Vorstehenden angegebenen bevorzugten Definitionen.

50 Die Formel (II) umfasst sowohl bekannte als auch neue Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel (II) können in Resonanz-Struktur existieren, wie nachstehend dargestellt ist.



- 10 Im Hinblick auf die obige Resonanz-Struktur zählen zu Beispielen für die bekannten Verbindungen der Formel (II)

15 2-Nitromethylpyridin und seine in J. Am. Chem. Soc., Band 91, Seiten 1856-1857, beschriebenen kern-alkyl-substituierten Produkte:

4-Nitromethylpyrimidine, beschrieben in J. Org. Chem., Band 37, Seiten 3662-3670;

3-Nitromethyl-1,2,5-oxadiazol, beschrieben in Liebigs Ann. Chem., 1875, Seiten 1029 bis 1050;

15 2-Pyridylacetonitril, beschrieben in J. Am. Chem. Soc., Band 73, Seiten 5752-5759;

5-Imidazolylacetonitril, beschrieben in Chem. Abstr., Band 50, 15518a;

2-Imidazolylacetonitril, beschrieben in J. Med. Chem., Band 11, Seiten 1028-1031;

20 2-Pyrimidylacetonitril, 2-Thiazolylacetonitril und 4-Thiazolylacetonitril, beschrieben in der JP-OS 49972/1974;

2-Nitroiminopyridin, beschrieben in J. Med. Chem., Band 14, Seiten 988-990;

25 5-Chloro-2-nitroiminopyridin, beschrieben in Beilstein, 22 II, Seite 519;

methyl-substituiertes 2-Nitroiminopyridin, beschrieben in J. Am. Chem. Soc., Band 77, Seiten 3154-3155;

5-Chloro-2-nitroiminopyrimidin, beschrieben in der US-PS 3 041 339;

30 3-Methyl-6-nitroiminopyridazin und 3-Nitroiminopyridazin, beschrieben in J. Chem. Soc., 1950, Seiten 3238-3239;

3-Chloro-6-nitroiminopyridazin, beschrieben in Chem. Abstr., Band 55, 16341;

2-Nitroiminothiazol, beschrieben in Can. J. Chem., Band 31, Seiten 885-893;

35 2-Nitroimino-4-trifluoromethylthiazol, beschrieben in J. Org. Chem., Band 20, Seiten 499-510;

methyl-substituiertes 2-Nitroiminothiazol, beschrieben in Can. J. Chem., Band 34, Seiten 1291-1270;

4-Nitroimino-1,2,3-thiadiazol, beschrieben in J. Chem. Soc., 1965, Seite 5175;

40 3-Methyl-5-nitroimino-1,2,4-thiadiazol, beschrieben in der BE-PS 619 423;

2-alkyl-oder -halogen-substituiertes 5-Nitroimino-1,3,4-thiadiazol, beschrieben in J. Pharm. Soc. Japan, Band 75, Seiten 1149-1150, oder der JP-Patentveröffentlichung Nr. 8738/1977;

35 2-Cyanoiminopyridin, beschrieben in Ann. Pharm. Fr., Band 26, Seiten 469-472;

2-Cyanomethylthiazol, beschrieben in Chem. Pharm. Bull., Band 21, Seiten 74-86;

2-Cyanoiminopyrimidin, beschrieben in der GB-PS 860 423 und

2-Cyanomethylpyridin, beschrieben in Chem. Ber., Band 85, Seiten 397-407.

40 Ethyl-2-nitro-2-(pyridyl)acetat kann in einfacher Weise durch Nitrieren von Ethyl-2-pyridylacetat nach der in J. Ogr. Chem., Band 37, Seiten 3662-3670, beschriebenen Methode erhalten werden.

45 Im Verfahren a) bezeichnet die Verbindung der Formel (III) als der andere Ausgangsstoff eine auf den vorstehenden Definitionen von R, W und M basierende Verbindung.

In der Formel (III) sind R und W vorzugsweise synonym mit den im Vorstehenden angegebenen bevorzugten Definitionen, und M bezeichnet vorzugsweise Chloro, Bromo oder Tosyloxy.

45 Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt, und typische Beispiele dafür sind

2-Chloro-5-chloromethylpyridin,

5-Chloromethyl-3-methylisoxazol,

5-Chloromethyl-2-chlorothiazol,

50 5-Chloromethyl-2-methylthiazol,

5-Chloromethyl-2-fluoropyridin,

2-Bromo-5-chloromethylpyridin und

5-Chloromethyl-2-methylpyridin.

55 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) können alle inerten organischen Lösungsmittel als geeignete Verdünnungsmittel verwendet werden.

Zu Beispielen für solche Verdünnungsmittel zählen Wasser; aliphatische, alicyclische oder aromatische (gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylchlorid und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran;

- 5: Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; und Basen wie Pyridin.

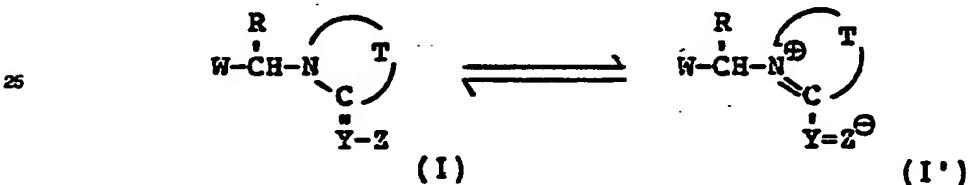
Beispiele für die einsetzbare Base sind anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumcarbonat und organische Basen wie Triethylamin.

Das Verfahren a) kann in einem weiten Temperaturbereich praktisch durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 0 °C bis 120 °C, vorzugsweise von etwa 20 °C bis etwa 80°C.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

- 15 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) kann die gewünschte Verbindung der Formel (I) dadurch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindung der Formel (II) mit etwa 1 bis 1,2 mol Triethylamin, und etwa 1 bis 1,2 mol, vorzugsweise 1 mol, der Verbindung der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel wie Ethanol umgesetzt wird.

Die Verbindungen der Formel (I) der vorliegenden Erfindung können eine Resonanz-Struktur annehmen, wie nachstehend gezeigt wird.



39 Wenn das Ende von T auf der C-Seite ein Stickstoff-Atom ist, kann die Verbindung der Formel (I) auch



40 Vorzugsweise werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung durch die Formel (I) dargestellt.
41 Die aktiven Verbindungen werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten, zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien aktiv. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

52 Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise
Oniscus asellus,
Armadillidium vulgare und
Porcellio scaber.

aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise
65 *Blaniulus guttulatus*:

aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise *Geophilus camophaeus* und

Scutigera spec.;

- aus der Klasse der Symphyla beispielsweise
Scutigerella immaculata;
- 5 aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise
Lepisma saccharina;
- 10 aus der Ordnung der Collembola beispielsweise
Onychiurus armatus;
- 15 aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise
Blatta orientalis,
Periplaneta americana,
Leucophaea maderae,
Blatella germanica,
Acheta domesticus,
Grylotalpa spp.,
- 20 aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise
Aleurodes brassicae,
Bemisia tabaci,
Trialeurodes vaporariorum,
Aphis gossypli,
- 25 *Brevicoryne brassicae*,
Cryptomyzus ribis,
Aphis fabae,
Doralis pomi,
Eriosoma lanigerum,
- 30 *Hyalopterus arundinis*,
Macrosiphum avenae,
Myzus spp.,
Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi,
- 35 *Empoasca spp.*,
Euscelis bilobatus,
Nephrotettix cincticeps,
Lecanium corni,
Saissetia oleae,
- 40 *Laodelphax striatellus*,
Nilaparvata lugens,
Aonidiella aurantii,
Aspidiota hederae,
Pseudococcus spp. und
- 45 *Psylla spp.*;
- aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise
Pectinophora gossypiella,
Bupalus piniarius,
- 50 *Cheimatobia brumata*,
Lithocletis blancardella,
Hyponomeuta padella,
Plutella maculipennis,
Malacosoma neustria,
- 55 *Euproctis chrysorrhoea*,
Lymantria spp.,
Bucculatrix thurberiella,
Phyllocoptes citrella,

- Agrotis spp.,
 Euxoa spp.,
 Feltia spp.,
 Earias insulana,
 5 Heliothis spp.,
 Spodoptera exigua,
 Mamestra brassicae,
 Panolis flammea,
 Prodenia litura,
 10 Spodoptera spp.,
 Trichoplusia ni,
 Carpcapsa pomonella,
 Pieris spp.,
 Chilo spp.,
 15 Pyrausta nubilalis,
 Ephestia kuehniella,
 Galleria mellonella,
 Cacoecia podana,
 Capua reticulana,
 20 Choristoneura furniferana,
 Clysia ambigua,
 Hornona magnanima und
 Tortrix viridana;
 25 aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise
 Anobium punctatum,
 Rhizopertha dominica,
 Acanthoscelides obtectus,
 Hylotrupes bajulus,
 30 Angelastica alni,
 Leptinotarsa decemlineata,
 Phaedon cochleariae,
 Diabrotica spp.,
 Psylliodes chrysocephala,
 35 Epilachna varivestis,
 Atomaria spp.,
 Oryzaephilus surinamensis,
 Anthonomus spp.,
 Sitophilus spp.,
 40 Otionrhynchus sulcatus,
 Cosmopolites sordidus,
 Ceuthorrhynchus assimilis,
 Hypera postica,
 Dermestes spp.,
 45 Trogoderma spp.,
 Anthrenus spp.,
 Attagenus spp.,
 Lyctus spp.,
 Meligethes aeneus,
 50 Ptinus spp.,
 Niptus hololeucus,
 Gibbium psylloides,
 Tribolium spp.,
 Tenebrio molitor,
 55 Agriotes spp.,
 Conoderus spp.,
 Melolontha melolontha,
 Amphimallon solstitialis und

Costelytra zealandica:

aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise

- 5 *Diprion* spp.,
- Hoplocampa* spp.,
- Lasius* spp.,
- Monomorium pharaonis* und
- Vespa* spp.;

10 aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

- Aedes* spp.,
- Anopheles* spp.,
- Culex* spp.,
- Drosophila melanogaster*,
- 15 *Musca* spp.,
- Fannia* spp.,
- Calliphora erythrocephala*,
- Lucilia* spp.,
- Chrysomyia* spp.,
- 20 *Cuterebra* spp.,
- Gastrophilus* spp.,
- Hippobosca* spp.,
- Stomoxys* spp.,
- Oestrus* spp.,
- 25 *Hypoderma* spp.,
- Tabanus* spp.,
- Tannia* spp.,
- Bibio hortulanus*,
- Oscinella frit.*
- 30 *Phorbia* spp.,
- Pegomyia hyoscyami*,
- Ceratitis capitata*,
- Dacus oleae* und
- Tipula paludosa*.

35 Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten) wie Insekten und Würmer wirksam.

Beispiele für solche Tierparasiten sind Insekten wie

- Gastrophilus* spp.,
- Stomoxys* spp.,
- 40 *Trichodectes* spp.
- Rhodnius* spp. und
- Ctenocephalides canis*.

Die Wirkstoffe können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol, mit dem Wirkstoff imprägnierte natürliche oder 45 synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherdosen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.

50 Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger vorzugsweise geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylool, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylathylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperser Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist möglich, fargebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metalphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% des Wirkstoffs.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen Wirkstoffen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte, biologisch aktive Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die Wirkung der Wirkstoffe steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst wirksam zu sein.

Der Gehalt des Wirkstoffs in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

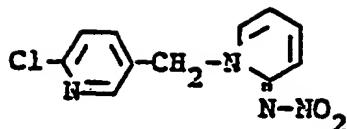
Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner Weise allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5



10

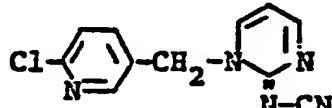
(Verbindung Nr. 1)

2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,24 g) und 2-Nitraminopyridin (2,78 g) wurden in wasserfreiem Ethanol (50 ml) gelöst, und Triethylamin (4,04 g) wurde zu der Lösung hinzugefügt. Die Mischung wurde eine Weile bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde sie 8 Stunden lang unter Rückfluß-Bedingungen erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach blaßgelbes 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydropyridin (2,3 g) als gewünschte Verbindung erhalten wurde; Schmp. 209-212 °C.

20

Beispiel 2

25



30

(Verbindung Nr. 25)

35 Eine Mischung von 2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,24 g), 2-Cyanaminopyrimidin (2,4 g), wasserfreiem Kaliumcarbonat (3,04 g) und Acetonitril (100 ml) wurde 5 Stunden lang unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Etwa 50 ml des Acetonitrils wurden unter verminderter Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde in Eiswasser gegossen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und aus Ethanol umkristallisiert, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydropyrimidin (1,87 g) in Form farbloser Kristalle erhalten wurde; Schmp. 218-220 °C.

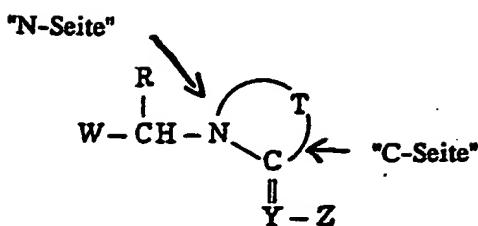
40 In der nachstehenden Tabelle 1 sind, zusammen mit den in den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Verbindungen, Verbindungen der vorliegenden Erfindung aufgeführt, die nach den gleichen Methoden erhalten wurden, wie sie in den Beispielen 1 und 2 aufgeführt sind.

45

50

65

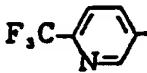
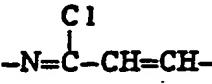
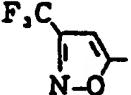
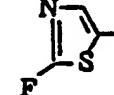
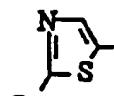
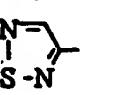
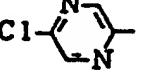
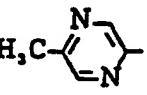
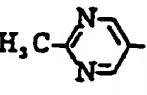
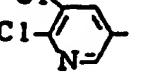
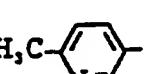
Tabelle 1



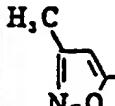
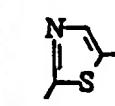
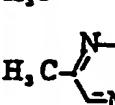
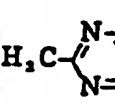
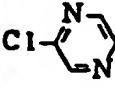
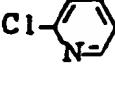
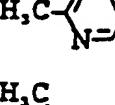
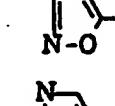
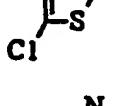
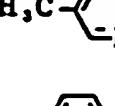
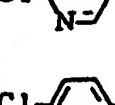
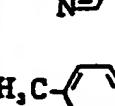
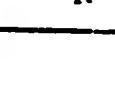
Verbindungs-Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
1	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	CH_3	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 209~212°C	
2	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	CH_3	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 188~190°C	
3	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-$	Cl	$=\text{N}-$	NO_2	$n_{\text{D}}^{20} 1.5939$	
4	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	Br	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 84~85°C	
5	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	Br	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 210~217°C	
6	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-$	Br	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 229~232°C	
7	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	CF_3	$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 159~160°C	
8	<chem>CCc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 159~161°C	
9	<chem>Clc1ccsc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 87~88°C	
10	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 219~220°C	
11	<chem>Clc1ccncc1</chem>	H	$-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$		$=\text{N}-$	NO_2	Schmp. 166~167°C	

Verbin-dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
12		H		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 180~183 °C
13		H		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 167~170 °C
14		H		$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 178~180 °C
15		H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{N}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 90~95 °C
16		H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$		=N-	NO ₂	$n_{\text{D}}^{20} 1.6335$
17		H		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$		=N-	NO ₂	Schmp. 224~227 °C
18		H		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 137~140 °C
19		H		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S}- \end{array}$		=N-	NO ₂	Schmp. 122~124 °C
20		H		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		=N-	CN	Schmp. 184~186 °C
21		H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$		=N-	CN	Schmp. 215~219 °C
22		H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}- \end{array}$		=N-	CN	
23		H		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$		=N-	CN	Schmp. 151~154 °C
24		H		$-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$		=N-	CN	Schmp. 122~124 °C
25		H		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$		=N-	CN	Schmp. 218~220 °C

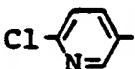
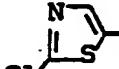
Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
26		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN	Schmp. 218~219 °C
27		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
28		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
29		CH ₃		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
30		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
31		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
32		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
33		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
34		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
35		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	NO ₂	
36		H		-CH=CH-	O-	=N-	NO ₂	
37		H		-CH=CH-	S-	=N-	NO ₂	
38		H		-CH=CH-	CH=N-	=N-	NO ₂	

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5 39		H				=N-	NO ₂
10 40		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
15 41		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
20 42		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
25 43		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
30 44		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
35 45		H		-CH=CH-S-		=N-	NO ₂
40 46		H		-CH=CH-NH-		=N-	NO ₂
45 47		H		-CH=CH-CH=N-		=N-	NO ₂
50 48		H				=N-	NO ₂
55 49		H		-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN
50 50		CH ₃		-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN
55 51		H		-CH=CH-CH=CH-		=N-	CN
55 52		H				=N-	CN

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5 3		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 4		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 5		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 6		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 7		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 8		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
5 9		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
6 0		H		-CH=CH-	CH=CH-	=N-	CN
6 1		H		-CH=CH-	S-	=N-	CN
6 2		H		-CH=CH-	S-	=N-	CN
6 3		H		-CH=CH-	S-	=N-	CN

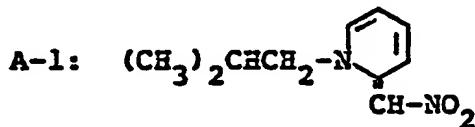
Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
5							
6 4		H	-CH=CH-CH=N-			=N-	CN
10							
6 5		H	CH ₃ CH ₃	-CH=CH-C=N-		=N-	CN
15							
6 6		H	-CH=CH-S-			=N-	CN
20							
6 7		H	-CH=CH-S-			=N-	CN
25							
6 8		H	-CH=CH-CH=N-			=N-	CN
30							
6 9		H	-CH=CH-CH=CH-			=CH-	NO ₂
35							
7 0		H	-CH=CH-CH=CH-			=CH-	NO ₂
40							
7 1		H	-CH=CH-CH=CH-			=CH-	NO ₂
45							
7 2		H	-CH=CH-CH=CH-			=CH-	NO ₂
50							
7 3		H	-CH=CH-CH=CH-			=CH-	NO ₂
55							
7 4		H	-CH=CH-CH=N-			=CH-	NO ₂
60							
7 5		H	-CH=N-CH=CH-			=CH-	NO ₂
65							
7 6		H	-O-N=CH-			=CH-	NO ₂

Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z
10 77		H	-CH=N-CH=CH-		=CH-	NO ₂	
15 78		H	-CH=CH-S		=CH-	NO ₂	
20 79		H	-CH=CH-S-		=CH-	NO ₂	
25 80		H	-CH=CH-NH-		=CH-	NO ₂	
30 81		H	-CH=CH-CH=CH-		=CH-	CN	
35 82		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
40 83		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
45 84		H	-CH=CH-CH=N-		=CH-	CN	
50 85		H	-CH=CH-NH-		=CN-	CN	
55 86		H	-CH ₂ -N=CH-		=CH-	CN	
60 87		H	-CH=CH-S-		=CH-	CN	

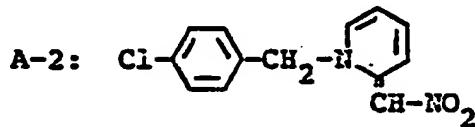
Verbin- dung Nr.	W	R	N-Seite	T	C-Seite	Y	Z	
88		H		-CH=CH-NH-		=N-	NO ₂	Schmp. 186 - 189 °C
89		H		-CH=CH-NH-		=N-	NO ₂	Schmp. 156 - 157 °C

Biologische Tests25 Vergleichs-Verbindungen

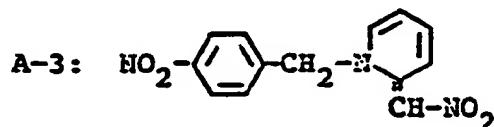
30



35



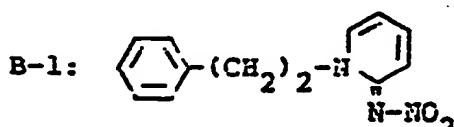
40



45

(A-1, A-2 und A-3: die in der JP-OS 29 570/1975 beschriebenen Verbindungen);

50



55

(B-1: die in J. Med. Chem. 1971, Band 14, Seiten 988-990, beschriebene Verbindung).

Beispiel 3 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten Nephrotettix cincticeps:Herstellung einer Test-Chemikalie:

5

Lösungsmittel:	3 Gew.-Teile	Xylol
Emulgator:	1 Gew.-Teil	Polyoxyethylen- alkylphenylether

10

15 Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats der Chemikalie wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

20

25 Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, wurde eine Wasser-Verdünnung des Wirkstoffs mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nephrotettix cincticeps, die gegen Organophosphor-Mitteln Resistenz zeigten, wurden unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, die Zahl der toten Insekten wurde 24 Stunden später bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

30 In diesem Test zeigten die Verbindungen Nr. 1, 2, 8, 10, 20, 23, 25, 26 ein Tötungsverhältnis von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 8 ppm, wohingegen die Vergleichsverbindungen A-1, A-3 und B-1 bei 40 ppm keine Wirkung zeigten und die Vergleichsverbindung A-2 bei einer Konzentration von 8 ppm keine Wirkung zeigte.

35 Beispiel 4 (Biologischer TestTest mit LaternenträgernTest-Verfahren:

40

45 Eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Nach dem Trocknen der aufgesprühten Chemikalie wurde über jeden der Töpfe ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nilaparvata lugens wurden unter dem Korb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in einem Inkubator aufbewahrt, und die Zahl der toten Insekten wurde zwei Tage später bestimmt. Das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

50 In der gleichen Weise wurde das Tötungsverhältnis für Sogatella furcifera und organophosphor-resistente Laodelphax striatellus berechnet.

55 In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 8 und 10 gemäß der vorliegenden Patentanmeldung ein Tötungsverhältnis von 100 % gegenüber N. lugens, L. striatellus und S. furcifera bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm, wohingegen die Verbindungen der Vergleichsbeispiele A-1, A-2, A-3 und B-1 bei den oben genannten Test-Systemen entweder unwirksam oder beträchtlich weniger wirksam waren.

55

Beispiel 5 (Biologischer Test)

Test mit *Myzus persicae* (grünen Pfirsichblattläusen), die gegen Organophosphor-Mittel und Carbamat-Mittel Resistenz zeigten:

Test-Verfahren:

5

Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse wurden auf Auberginen-Setzlingen (schwarze längliche Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt worden war, in genügender Menge mit Hilfe einer Spritze auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h nach dem Sprühen wurde das Tötungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der vorstehende Test mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 8 und 10 gemäß der vorliegenden Anmeldung ein Tötungsverhältnis von 100 % bei einer Konzentration von 200 ppm des Wirkstoffs, wohingegen die Verbindungen der Vergleichsbeispiele A-1, A-2, A-3 und B-1 gegen *Myzus persicae* entweder unwirksam oder beträchtlich weniger wirksam waren.

20 **Ansprüche**

1. Heterocyclische Verbindungen der Formel (I)

26



30

in der

W für eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe steht, die wenigstens zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,

35 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,

Y = N- oder = C-

R'

bezeichnet, worin R' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxy carbonyl-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe steht,

40 Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

T 3 oder 4 gegebenenfalls substituierte Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 3 Hetero-Atome enthält, die aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist.

45 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

W eine Pyridyl-Gruppe mit wenigstens einem Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C₁-C₄-Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₂-C₄-Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppen, C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppen und C₃-C₄-Alkinyl-Gruppen oder eine heterocyclische Gruppe, die zwei Hetero-Atome ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen enthält, wobei wenigstens eines der Hetero-Atome ein Stickstoff-Atom ist, und die gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt aus Halogen-Atomen, C₁-C₄-Alkyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₁-C₄-Alkoxy-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₂-C₄-Alkenyl-Gruppen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppen, C₁-C₄-Alkylsulfonyl-Gruppen und C₃-C₄-Alkinyl-Gruppen substituiert sein kann,

R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

Y = N-bezeichnet,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
 T 3 oder 4 Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 2 Hetero-Atome enthält, die aus Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, wobei die 3 oder 4 Ring-Glieder gegebenenfalls durch wenigstens ein Halogen-Atom bzw. eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte C₁-C₄-Alkyl-Gruppe substituiert sind.

5 3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 W eine Pyridyl-Gruppe mit einem Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chlоро, Bromо, Methyl, Ethyl,
 10 Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und Propargyl oder
 eine ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom und ein Stickstoff-Atom enthaltende, 5-gliedrige heterocyclische
 Gruppe, die gegebenenfalls substituiert ist durch einen Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chlоро,
 Bromо, Methyl, Ethyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Trifluoromethoxy, Vinyl, Allyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl
 und Propargyl, ist,

15 15 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

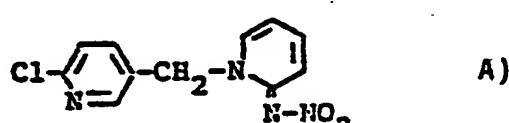
Y fur =N steht,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und
 T 3 oder 4 Ring-Glieder eines Imidazolin-, Thiazolin-, Dihydropyridin- oder Dihydropyrimidin-Rings
 bezeichnen, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten
 20 Stickstoff-Atom bilden, wobei die Ring-Glieder gegebenenfalls durch Chlоро oder Methyl substituiert sind.

4. Heterocyclische Verbindung nach Ansprüchen 1 bis 3, ausgewählt aus der Gruppe der nachstehenden Verbindungen A) bis G)

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel

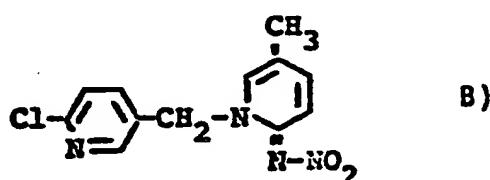
25



30

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-5-methyl-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel

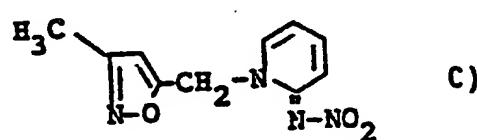
35



40

1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-nitroimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel

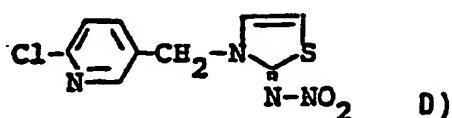
45



50

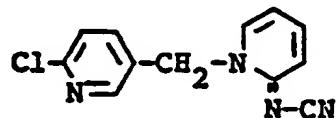
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-4-thiazolin der nachstehenden Formel

55



1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel

5

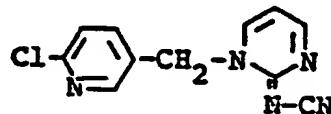


E)

10

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyrimidin der nachstehenden Formel

15

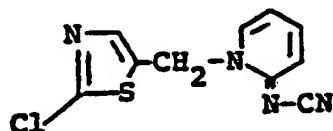


F)

20

1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoimino-1,2-dihydro-pyridin der nachstehenden Formel

25

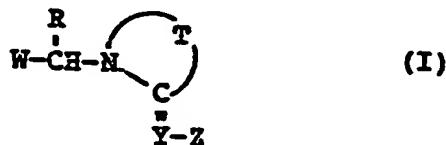


G)

25

5. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen der Formel (I)

30



35

in der

W eine substituierte Pyridyl-Gruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige, gegebenenfalls substituierte heterocyclische Gruppe ist, die wenigstens zwei Hetero-Atome, ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen, aufweist,

40

R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,

Y = N- oder = C-
R'

45

bezeichnet, worin R' für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxykarbonyl-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bedeutet,

Z eine Nitro-Gruppe oder eine Cyano-Gruppe bezeichnet und

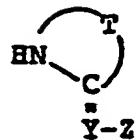
50

T 3 oder 4 gegebenenfalls substituierte Ring-Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten heterocyclischen Ringes bezeichnet, den diese zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoff-Atom und dem benachbarten Stickstoff-Atom bilden, wobei der 5- oder 6-gliedrige ungesättigte heterocyclische Ring 1 bis 3 Hetero-Atome enthält, die aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählt sind und von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, dadurch gekennzeichnet, daß

a) Verbindungen der Formel (II)

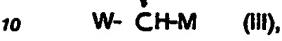
55

5



(II)

10



in der R und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und M für ein Halogen-Atom oder die Gruppe $-\text{OSO}_2\text{R}'$ steht, in der R' eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe bezeichnet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.

15 6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine heterocyclische Verbindung der Formel (I) enthalten.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Verbindungen der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

20 8. Verwendung neuer heterocyclischer Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.

9. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.

25

30

35

40

45

50

55